

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP 2004/011403

22. 9. 2004

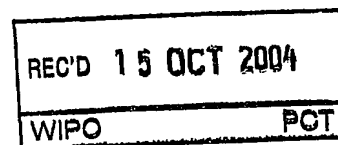
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   8 月   4 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 2 0 5 8 1 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 2 0 5 8 1 2 ]



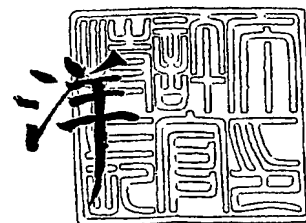
出 願 人            日本電気硝子株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   8 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 7 6 8 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00134

【提出日】 平成15年 8月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03C 4/00

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社  
社内

【氏名】 川口 正隆

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社  
社内

【氏名】 高木 雅隆

【特許出願人】

【識別番号】 000232243

【氏名又は名称】 日本電気硝子株式会社

【代表者】 井筒 雄三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010559

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無アルカリガラス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量百分率で  $\text{SiO}_2$  40～70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～20%、 $\text{MgO}$  0～10%、 $\text{CaO}$  0～15%、 $\text{BaO}$  0～30%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{ZnO}$  0～10%、ヘリウム及び／またはネオンを0.0001～2  $\mu\text{l/g}$  (0℃、1 atm) 含有することを特徴とする無アルカリガラス。

【請求項2】 さらに清澄剤成分を含有することを特徴とする請求項1の無アルカリガラス。

【請求項3】 清澄剤成分が、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、及び  $\text{Cl}_2$  から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項2の無アルカリガラス。

【請求項4】  $\text{SO}_3$ の含有量が0.0001～0.03%であることを特徴とする請求項3の無アルカリガラス。

【請求項5】  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の含有量が0.05～3%であることを特徴とする請求項3の無アルカリガラス。

【請求項6】  $\text{SnO}_2$ の含有量が0.05～1%であることを特徴とする請求項3の無アルカリガラス。

【請求項7】  $\text{Cl}_2$ の含有量が0.005～1%であることを特徴とする請求項3の無アルカリガラス。

【請求項8】 請求項1～7の何れかに記載の無アルカリガラスからなることを特徴とする液晶ディスプレイ用透明ガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無アルカリガラス、特に液晶ディスプレイ用透明ガラス基板として使用される無アルカリガラスに関するものである。

【0002】

**【従来の技術】**

液晶ディスプレイ等の透明ガラス基板として、無アルカリガラスが使用されている。この種の無アルカリガラスには、表示欠陥となる泡を含まないことが要求される。

**【0003】**

無アルカリガラスは、ガラス融液の粘度が高いため、アルカリ金属成分を含有するガラスに比べてより高温で溶融が行われる。無アルカリガラスの溶融では、通常1200～1400℃でガラス化反応が起こり、1500℃以上の高温で脱泡、均質化が行われる。このため少なくとも脱泡、均質化が行われる高温域で清澄ガスを放出することができる清澄剤を使用する必要がある。このような事情から、従来、無アルカリガラスでは、幅広い温度域で清澄ガスを発生させることができる $As_2O_3$ が清澄剤として広く用いられている。ところが $As_2O_3$ は有害物質であり、その削減或いは全廃が望まれている。

**【0004】**

そこで $As_2O_3$ の代替清澄剤として、 $SO_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $Cl_2$ 等を使用する方法が提案されている。（例えば特許文献1、2）

**【特許文献1】**

特開平11-43350号公報

**【特許文献2】**

特開2000-159541号公報

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

上記代替清澄剤を用いることで、ガラスの泡品位を実用上使用可能なレベルにすることが可能になったが、近年の液晶画面の大型化に伴い、より高い泡品位が必要となってきた。

**【0006】**

本発明の目的は、 $As_2O_3$ 使用量の削減又は全廃が可能であり、しかも従来以上に優れた泡品位を有する無アルカリガラスを提供することである。

**【0007】**

**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、無アルカリガラスに清澄効果をもたらす成分として、不活性ガス成分であるヘリウムやネオンを熔融ガラス中に所定量含有させることによって、熔融ガラス中の気泡を完全に除去し、或いは著しく減少させることが可能であることを見だし、本発明として提案するものである。

**【0008】**

即ち、本発明の無アルカリガラスは、質量百分率で  $\text{SiO}_2$  40～70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6～25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～20%、 $\text{MgO}$  0～10%、 $\text{CaO}$  0～15%、 $\text{BaO}$  0～30%、 $\text{SrO}$  0～10%、 $\text{ZnO}$  0～10%、ヘリウム及び／またはネオンを  $0.0001 \sim 2 \mu\text{l/g}$  (0℃、1 atm) 含有することを特徴とする。なお本発明において、「無アルカリ」とは、アルカリ金属酸化物 ( $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ ) が 0.2 質量% 以下であることを意味している。

**【0009】**

また本発明の無アルカリガラスは、さらに清澄剤成分を含有することを特徴とする。

**【0010】**

また本発明の無アルカリガラスは、清澄剤成分が、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、及び  $\text{Cl}_2$  から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする。

**【0011】**

また本発明の無アルカリガラスは、 $\text{SO}_3$  の含有量が  $0.0001 \sim 0.03$  % であることを特徴とする。

**【0012】**

また本発明の無アルカリガラスは、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  の含有量が  $0.05 \sim 3$  % であることを特徴とする。

**【0013】**

また本発明の無アルカリガラスは、 $\text{SnO}_2$  の含有量が  $0.05 \sim 1$  % であることを特徴とする。

**【0014】**

また本発明の無アルカリガラスは、 $\text{Cl}_2$ の含有量が0.005～1%であることを特徴とする。

#### 【0015】

本発明の液晶ディスプレイ用透明ガラス基板は、上記した無アルカリガラスからなることを特徴とする。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

熔融ガラス中で、一般に各元素は弱い結合力をもつ網目状態となり、高温であるほど、それぞれの元素位置は相対的に高速に伸縮振動、回転振動、偏角振動をとらなれた不規則な位置変動を激しくおこなっている。しかしながら後述するように、ヘリウムやネオンは原子構造における電子配列が閉殻構造のため非常に反応性が低く、かつその大きさが小さい。従って、ヘリウムやネオンは熔融ガラスを構成する各種元素と結合し難く、また上記の振動する網目の空隙を経路として通過していくに十分な小ささであることから、熔融ガラス中に欠陥として存在する泡内へも、周囲の元素に影響されることなく容易に拡散していくことが可能である。

#### 【0017】

このため、微細な泡欠陥を多数内在する熔融ガラスにヘリウムまたはネオンを接触させることで、熔融ガラス中に内在する微細な泡の泡径を急速に膨張させることができる。その結果、泡径が大きくなった泡は、浮力が大きくなり高速に浮上することで速やかに熔融ガラスが清澄されることになる。このようにして、ヘリウムやネオンは熔融ガラスの清澄効果をもたらすが、その効果は後述する各種の清澄剤成分が、熔融ガラス中に含有される環境であるほど強力になる。これは、上述したヘリウムやネオンそのものの清澄効果や各種清澄剤成分そのものによる清澄効果に加えて、各種清澄剤成分によって発生した微細な泡にヘリウムやネオンが拡散することによる相乗効果が加わるためである。

#### 【0018】

本発明で使用するヘリウム、ネオンについては、いずれも不活性ガス、希ガスと称する分類がなされることもあり、安定な閉殻構造をなすため、単原子分子と

して存在する。ヘリウムについては、希ガス元素の中でも最も軽い元素であり、構造的にも大きさが非常に小さく、Van der Waals力による引力が非常に小さく、絶対零度でも常圧では固体化することがなく液体を呈する成分である。またネオンは、希ガス中ではヘリウムに次いでその大きさが小さいガスで、ヘリウム同様単原子分子で安定構造をとる。このため、ヘリウム、ネオンとも高温溶融して製造し、冷却されたガラス組成物中では、他の構成成分によって構築されたガラス網目構造の空孔に捕捉された状態で存在している。

#### 【0019】

ヘリウム及び／またはネオンは、いずれもガラス構造の網目形成には関与しないが、単独あるいは含量でガラス中に $0.0001\mu\text{l/g}$ 以上含有することで清澄効果を与える。 $0.0001\mu\text{l/g}$ より少ないと十分な清澄効果を与えることが不可能である。さらに $0.06\mu\text{l/g}$ 以上の含有は、確実な清澄効果を発揮することを可能にする。そしてガラス中に含有するガス化可能な成分の含有量が多い様な過酷な条件下でも清澄効果を実現するためには、より好ましくは $0.1\mu\text{l/g}$ 以上含有することで十分な清澄効果を溶融ガラスに付与することが可能である。一方、 $2\mu\text{l/g}$ を越える含有量では、ガラス組成物を再加熱すると、いわゆるリボイルと呼ばれる再発泡が生じるため好ましくない。またガラス組成物、加熱条件によっても違いはあるものの、よりリボイルしにくい含有上限値は $1.5\mu\text{l/g}$ 以下である。そしてこの $1.5\mu\text{l/g}$ という上限値は、ヘリウム及び／またはネオン以外の清澄剤が共存するガラス組成物の場合は、リボイルがより発生しやすくなるため、下方へシフトし $1.0\mu\text{l/g}$ となる。

#### 【0020】

よってヘリウム及びネオンの含量は以下の範囲が好適である。まずヘリウム、ネオン以外の清澄剤が溶融ガラス中に共存しない場合には、より厳しい条件下でも清澄効果があり、かつリボイルしにくい含有範囲は $0.1\mu\text{l/g}\sim 1.5\mu\text{l/g}$ となる。またヘリウム、ネオン以外の清澄剤が溶融ガラス中に共存する場合には $0.1\mu\text{l/g}\sim 1.0\mu\text{l/g}$ となる。

#### 【0021】

また、本発明のガラス組成物にヘリウムやネオンを添加する方法については、

ヘリウムやネオンを高濃度に含有する物質や、ヘリウムやネオンを含むガラスカレットを原料として利用する方法、ヘリウムやネオン雰囲気で原料を溶融する方法、溶融状態のガラスにヘリウムやネオン雰囲気を接触させる方法等が挙げられる。

#### 【0022】

溶融状態のガラスにヘリウムやネオン雰囲気を接触させる方法としては、ガラス溶融容器内にヘリウムやネオンを導入する方法、ガス透過性のある容器でガラスを溶融し、容器周囲をヘリウムやネオン雰囲気にする方法、耐火性ノズルによってヘリウムやネオンをバブリングする方法等がある。バブリングする場合、ノズル先端に多孔性耐火物を用いると、ガラス中にヘリウムやネオンを拡散させやすく、効率がよい。

#### 【0023】

また、本発明の無アルカリガラスは、上記のヘリウム及び／またはネオンの範囲に加えて、清澄剤成分として $\text{SO}_3$ （硫酸塩）、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ （塩化物）から選ばれる少なくとも1種を含有させることが望ましい。上記清澄剤の含有量は、ガラス中の残存量として、それぞれ $\text{SO}_3$  0.0001～0.03%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.05～3%、 $\text{SnO}_2$  0.05～1%、 $\text{Cl}_2$  0.005～1%であることが好ましい。

#### 【0024】

上記各清澄剤は単独で用いてもよいが、より高い清澄効果を得るためには2種以上を組み合わせ使用することが好ましい。清澄剤を組み合わせ使用する場合、例えば下記の組み合わせが挙げられる。

#### 【0025】

- ① $\text{SO}_3$  0.0001～0.03%及び $\text{SnO}_2$  0.05～1%
- ② $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.05～3%及び $\text{SnO}_2$  0.05～1%
- ③ $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.05～3%及び $\text{Cl}_2$  0.005～1%
- ④ $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.05～3%、 $\text{SnO}_2$  0.05～1%、及び $\text{Cl}_2$  0.005～1%
- ⑤ $\text{SO}_3$  0.0001～0.03%及び $\text{Cl}_2$  0.005～1%



⑥  $\text{SnO}_2$  0.05~1%及び $\text{Cl}_2$  0.005~1%

【0026】

上記各清澄剤成分は、ヘリウム及び／またはネオンと共存することで、高い清澄効果を発揮するものであり、高温溶融によって熱分解、酸化還元反応などによって変成してもその一部が冷却後のガラス組成物中に残留する成分である。

【0027】

硫酸塩は、1200~1500℃程度の温度域で分解し、分解により多量の清澄ガス（二酸化硫黄、酸素ガス）を発生する。 $\text{SO}_3$ は1400℃の高温でも分解するため、無アルカリガラスのようなガラス化反応過程が高温となるガラスには最適である。つまり $\text{SO}_3$ は $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度に相当する温度が1500℃以上のガラスを溶融する時に、清澄剤として有効に作用する。しかしながら、一般に $\text{SO}_3$ のガラスへの溶解度はアルカリ含有量が少なくなるほど低くなるので、無アルカリガラスの場合、 $\text{SO}_3$ の溶解度は非常に低い。つまり $\text{SO}_3$ は、ガラス化反応過程において大量のガスを放出するが、ガラス化した後の清澄過程においては、残存する $\text{SO}_3$ が少ないために、その清澄効果は小さくなる。

【0028】

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}_2$ は、 $\text{Sb}$ イオンと $\text{Sn}$ イオンの価数変化による化学反応により多量の清澄ガス（酸素ガス）を発生する。即ち、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ （3価）は、数百℃の低温域で一旦 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ （5価）に変化した後、1200~1300℃付近で再び $\text{Sb}_2\text{O}_3$ （3価）に戻る際に多量の清澄ガスを放出する。このため、無アルカリガラスのガラス化反応過程で発生したガスが融液中から追い出すことができる。また $\text{SnO}_2$ （4価）は、1400℃以上で $\text{SnO}$ （2価）に変化する際に多量の清澄ガスを放出し、より高温の均質化溶融時において効果を発揮する。

【0029】

塩化物は、1200℃以上の温度域で分解、揮発して清澄ガス（塩素ガス等）を発生するが、特に1400℃以上の高温域で分解、揮発が激しくなり、多量の清澄ガスを発生するため、均質化溶融の清澄に効果的である。

【0030】

従って清澄ガス発生温度域の異なる清澄剤を併用することにより、比較的低温

で起こるガラス化反応時から高温の均質化熔融時にかけての広い温度域で清澄ガスを発生させることが可能となり、ヘリウム及び／またはネオンと共存することで、より高い清澄効果を発揮する。

#### 【0031】

また、清澄剤の添加方法については、特に限定されるものではなく、熔融原料成分として添加してもよいし、熔融したガラスに後から添加してもよい。またヘリウムやネオンの添加時に同時に添加することも可能である。さらに熔融時の容器や熔融ガラス中に浸漬する耐熱性材料からの溶出成分として上記成分を意図的にガラス中に添加することも可能である。また清澄剤をヘリウムやネオンと交互に添加したり、清澄効果を確認しながら添加量を徐々に増減することで最適な添加量に調整することも可能である。

#### 【0032】

次に、本発明の無アルカリガラスにおける清澄成分以外の成分について説明する。

#### 【0033】

$\text{SiO}_2$ はガラスのネットワークとなる成分であり、その含有量は40～70%、好ましくは45～65%である。 $\text{SiO}_2$ が40%より少ないと耐薬品性が悪化すると共に、歪点が低くなって耐熱性が悪くなり、70%より多いと高温粘度が大きくなって熔融性が悪くなるとともに、クリストバライトの失透物が析出しやすくなる。

#### 【0034】

$\text{Al}_2\text{O}_3$ はガラスの耐熱性、耐失透性を高める成分であり、その含有量は6～25%、好ましくは10～20%である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が6%より少ないと失透温度が著しく上昇してガラス中に失透物が生じ易くなり、25%より多いと耐酸性、特に耐バッファードフッ酸性が低下してガラス表面に白濁が生じ易くなる。

#### 【0035】

$\text{B}_2\text{O}_3$ は融剤として働き、粘性を下げて熔融を容易にする成分であり、その含有量は5～20%、好ましくは6～15%である。 $\text{B}_2\text{O}_3$ が5%より少ないと融剤としての効果が不十分となり、20%より多いと耐塩酸性が低下するとともに

、歪点が低下して耐熱性が悪化する。

【0036】

MgOは歪点を下げずに高温粘度を下げてガラスの溶融を容易にする成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。MgOが10%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。

【0037】

CaOもMgOと同様の働きをし、その含有量は0～15%、好ましくは0～10%である。CaOが15%より多いとガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく低下する。

【0038】

BaOはガラスの耐薬品性を向上させるとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0～30%、好ましくは0～20%である。BaOが30%より多いと歪点が低下して耐熱性が悪くなる。

【0039】

SrOはBaOと同様の効果があり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。SrOが10%より多いと失透性が増すため好ましくない。

【0040】

ZnOは耐バッファードフッ酸性を改善するとともに失透性を改善する成分であり、その含有量は0～10%、好ましくは0～7%である。ZnOが10%より多いと逆にガラスが失透し易くなり、また歪点が低下して耐熱性が得られなくなる。

【0041】

なおMgO、CaO、BaO、SrO及びZnOの含量が5%より少ないと高温粘性が高くなって溶融性が悪化するとともに、ガラスが失透し易くなり、30%より多いと耐熱性及び耐酸性が悪くなり好ましくない。

【0042】

また、上記成分の他に、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を含量で5%まで添加することができる。

【0043】

次に本発明の無アルカリガラスを製造する方法を述べる。

#### 【0044】

まず、上記の組成を有するガラスとなるようにガラス原料調合物を用意する。なお原料等からヘリウムやネオンを導入する場合は、予めそのように処理した原料等を使用する。また  $\text{SO}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 等の清澄剤を併用する場合には、ガラス原料調合物に、硫酸塩、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、塩化物等を添加すればよい。硫酸塩としては、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 等が使用できる。塩化物としては  $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 等が使用できる。

#### 【0045】

硫酸塩の添加量は、ガラス原料調合物 100 質量%に対し、 $\text{SO}_3$ 換算で 0.005～1 質量%であり、この添加量でガラス中の  $\text{SO}_3$ は 0.0001～0.03%となる。硫酸塩が 0.005%より少ないとガラス化過程で発生したガスを追い出し難くなり、1%より多いと再発泡しやすくなり、却ってガラス中に泡が残存しやすくなる。硫酸塩の好ましい添加量は、 $\text{SO}_3$ 換算で 0.01～1%、より好ましくは 0.05～1%、さらに好ましくは、0.05～0.5%である。 $\text{SO}_3$ の好ましい含有量は、0.0001～0.03%、より好ましくは 0.0005～0.03%、さらに好ましくは、0.0005～0.01%である。

#### 【0046】

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ の添加量はガラス原料調合物 100 質量%に対して 0.01～3 質量%である。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ が 0.01%より少ないとガラス化反応時に発生したガスを追い出し難くなり、3%より多いとガラスが失透し易くなる。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ のより好ましい添加量は、0.05～2%である。

#### 【0047】

$\text{SnO}_2$ の添加量は、ガラス原料調合物 100 質量%に対し、0.05～1 質量%である。 $\text{SnO}_2$ が 0.05%より少ないと清澄過程でガラス融液中に残った泡を除去し難くなり、1%より多いとガラスが失透しやすくなる。 $\text{SnO}_2$ の好ましい添加量は 0.1～0.5%である。

#### 【0048】

塩化物の添加量は、ガラス原料調合物 100 質量%に対し、 $\text{Cl}_2$ 換算で 0.01~2 質量%であり、この添加量でガラス中の  $\text{Cl}_2$  は 0.005~1% となる。塩化物が 0.01% より少ない場合は均質化溶融時にガラス融液中に残った泡を除去し難くなる。一方、塩化物が 2% より多いと揮発量が多くなりすぎてガラスが変質し易くなる。塩化物の好ましい添加量は、 $\text{Cl}_2$ 換算で 0.05~1% であり、より好ましくは 0.05~0.5% である。 $\text{Cl}_2$ の好ましい含有量は、0.01~0.5% であり、より好ましくは 0.01~0.3% である。

#### 【0049】

また本発明では、上記以外の清澄剤、例えばフッ化物等を使用することも可能である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ も清澄作用を有する成分であるが、多量に含有させると、ガラスの可視光透過率が低下し、ディスプレイ用途には不向きとなるため、800 ppm 以下、好ましくは 500 ppm 以下に抑えることが好ましい。

#### 【0050】

続いて調合したガラス原料を溶融する。なおガラス溶融時にヘリウムやネオンを導入する場合は、上記したような種々の手法から適切な方法を選択して実施する。

#### 【0051】

その後、溶融ガラスを所望の形状に成形する。ディスプレイ用途に使用する場合、フュージョン法、ダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等の方法を用いて薄板状に成形する。

#### 【0052】

このようにして、質量百分率で  $\text{SiO}_2$  40~70%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  6~25%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5~20%、 $\text{MgO}$  0~10%、 $\text{CaO}$  0~15%、 $\text{BaO}$  0~30%、 $\text{SrO}$  0~10%、 $\text{ZnO}$  0~10%、ヘリウム及び／またはネオンを  $0.0001\sim 2\ \mu\text{l/g}$  (0℃、1 atm) 含有する本発明の無アルカリガラスを得ることができる。なおガラス中のヘリウムやネオンの含有量は、10~500 mg の試料を 1600℃ に加熱した炉内のモルツボ内に移動（落下）させ、20 分間保持した後、 $10^{-9}\text{Torr}$  の真空状態にして放出されたガスを高感度希ガス質量分析計で測定した値を採用している。

【0053】

【実施例】

以下、本発明の無アルカリガラスを実施例及び比較例に基づいて詳細に説明する。

【0054】

(実施例1)

表1は本発明の実施例(試料No. 1~6)を、表2は比較例(試料No. 7~12)をそれぞれ示している。

【0055】

【表1】

試料	1	2	3	4	5	6
(質量%)						
SiO <sub>2</sub>	60.0	54.0	56.3	58.7	62.3	64.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	19.6	10.7	16.5	17.5	19.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	10.5	8.4	8.3	8.5	5.5
MgO	4.0	-	-	3.7	4.5	0.3
CaO	1.0	3.1	5.4	1.0	-	5.9
SrO	3.5	8.9	4.2	3.1	0.6	0.6
BaO	6.0	1.8	13.0	5.8	1.1	0.3
ZnO	1.0	-	1.3	0.9	2.7	-
(μl/g)						
He	1.980	0.982	0.498	0.004	0.132	NA
Ne	NA	NA	NA	NA	0.183	0.465
泡数(個/100g)	<1.0	5.2	6.5	7.5	3.5	1.3

【0056】

【表 2】

試料	7	8	9	10	11	12
(質量%)						
SiO <sub>2</sub>	60.0	54.0	56.3	58.7	62.3	64.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	19.6	10.7	16.5	17.5	19.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	10.5	8.4	8.3	8.5	5.5
MgO	4.0	-	-	3.7	4.5	0.3
CaO	1.0	3.1	5.4	1.0	-	5.9
SrO	3.5	8.9	4.2	3.1	0.6	0.6
BaO	6.0	1.8	13.0	5.8	1.1	0.3
ZnO	1.0	-	1.3	0.9	2.7	-
(μl/g)						
He	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
Ne	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001	<0.00001
泡数 (個/100g)	132	155	168	212	120	295

## 【0057】

各試料は次のようにして調製した。まず予め、所定の組成となるように調整したガラス500g相当のバッチを白金製ルツボ中に入れ、そのルツボを予め1600℃、4時間、気密構造とした雰囲気炉中に設置した。そして4時間後に、炉内にHeあるいはNeが95%以上の雰囲気ガスを導入し、さらに所定温度で30分間保持した。その後、ガラスを取り出し、ガラス状カーボン型で作成した型に流し出して成型し冷却した。なお比較例である試料No. 7~12は、熔融雰囲気を大気中とした以外は、上記と同じ条件下で作製した。

## 【0058】

次に、ガラスと同じ屈折率を持つ浸液中に試料を保持しながら、試料中の残存泡の泡数を20倍から100倍の倍率の実体顕微鏡によって計測した。

## 【0059】

なおHe、Neのガラス含有量については、試料を1600℃に加熱した炉内のMolツボ内に移動(落下)させ、20分間保持した後、 $10^{-9}$ Torrの真空状態にして放出されたガスをダブルコレクター型希ガス質量分析計(VG5400)で測定した。

## 【0060】

なお表中で、NAと表示したものは、未分析であることを表している。

【0061】

(実施例2)

表3～8は本発明の実施例(試料No. 13～43)を示している。

【0062】

【表3】

試料	13	14	15	16	17	18
(質量%)						
SiO <sub>2</sub>	60.0	54.0	56.3	58.7	62.3	64.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	19.6	10.7	16.5	17.5	19.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	10.5	8.4	8.3	8.5	5.5
MgO	4.0	-	-	3.7	4.5	0.3
CaO	1.0	3.1	5.4	1.0	-	5.9
SrO	3.5	8.9	4.2	3.1	0.6	0.6
BaO	6.0	1.8	13.0	5.8	1.1	0.3
ZnO	1.0	-	1.3	0.9	2.7	-
SO <sub>3</sub>	0.0004	0.0006	0.0014	0.0048	0.0096	0.0125
SnO <sub>2</sub>	1.0	0.6	0.3	0.15	0.1	0.05
(μl/g)						
He	1.809	0.802	0.434	0.006	0.114	NA
Ne	NA	NA	NA	NA	0.193	0.482
泡数(個/100g)	<1.0	<1.0	1.4	1.6	2.5	4.6

【0063】



【表 4】

試料	19	20	21	22	23
(質量%)					
SiO <sub>2</sub>	58.4	56.2	54.6	59.3	62.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.5	11.0	19.9	16.4	17.8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0	8.3	10.6	8.5	8.4
MgO	-	-	-	3.9	4.7
CaO	2.1	5.4	3.0	0.8	-
SrO	6.5	4.0	9.0	3.0	0.8
BaO	3.5	13.2	2.0	5.9	1.3
ZnO	0.5	1.5	-	1.0	3.1
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.4	1.3	1.7	2.5
SnO <sub>2</sub>	0.6	0.2	0.4	0.7	1.0
(μl/g)					
He	0.431	0.644	0.524	0.724	0.982
Ne	0.001	NA	NA	0.020	NA
泡数 (個/100g)	2.2	3.0	1.0	<1.0	<1.0

【0064】

【表 5】

試料	24	25	26	27	28
(質量%)					
SiO <sub>2</sub>	65.3	57.7	48.0	56.0	59.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.8	15.7	11.0	10.5	15.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6	8.5	14.5	5.5	10.5
MgO	0.3	3.9	-	2.0	0.5
CaO	6.2	0.8	-	3.5	4.5
SrO	0.5	3.3	-	6.0	3.0
BaO	0.4	6.1	25.0	15.0	6.0
ZnO	-	1.1	-	-	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.6	1.0	1.5	2.4
Cl <sub>2</sub>	0.06	0.3	0.2	0.4	0.5
(μl/g)					
He	0.221	0.662	0.754	0.945	1.325
Ne	NA	NA	NA	0.061	0.170
泡数 (個/100g)	3.8	1.9	1.5	<1.0	<1.0

【0065】

【表6】

試料	29	30	31	32	33
(質量%)					
SiO <sub>2</sub>	58.0	63.0	66.0	54.0	64.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	18.0	19.5	19.5	19.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5	8.0	5.5	10.5	6.0
MgO	1.0	5.0	-	-	0.5
CaO	4.0	-	6.5	3.0	6.0
SrO	2.0	1.0	0.5	8.5	0.5
BaO	9.5	1.0	0.5	2.0	0.5
ZnO	-	3.0	0.5	-	-
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.3	0.9	0.1	1.9
SnO <sub>2</sub>	0.5	0.9	0.3	0.6	0.1
Cl <sub>2</sub>	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1
(μl/g)					
He	0.186	0.665	0.552	0.724	0.358
Ne	ND	0.002	0.001	NA	NA
泡数 (個/100g)	1.2	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0

【0066】

【表 7】

試料	34	35	36	37	38
(質量%)					
SiO <sub>2</sub>	58.4	56.2	54.6	59.3	62.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.5	11.0	19.9	16.4	17.8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0	8.3	10.6	8.5	8.4
MgO	-	-	-	3.9	4.7
CaO	2.1	5.4	3.0	0.8	-
SrO	6.5	4.0	9.0	3.0	0.8
BaO	3.5	13.2	2.0	5.9	1.3
ZnO	0.5	1.5	-	1.0	3.1
SO <sub>3</sub>	0.0102	0.0068	0.0047	0.0015	0.0003
Cl <sub>2</sub>	0.01	0.08	0.14	0.24	0.32
(μl/g)					
He	0.412	0.512	0.489	0.701	0.893
Ne	0.001	NA	NA	0.018	NA
泡数 (個/100g)	2.2	1.3	1.1	<1.0	<1.0

【0067】

【表 8】

試料	39	40	41	42	43
(質量%)					
SiO <sub>2</sub>	65.3	57.7	48.0	56.0	59.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.8	15.7	11.0	10.5	15.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.6	8.5	14.5	5.5	10.5
MgO	0.3	3.9	-	2.0	0.5
CaO	6.2	0.8	-	3.5	4.5
SrO	0.5	3.3	-	6.0	3.0
BaO	0.4	6.1	25.0	15.0	6.0
ZnO	-	1.1	-	-	-
Cl <sub>2</sub>	0.03	0.18	0.09	0.30	0.41
SnO <sub>2</sub>	0.05	0.1	0.3	0.4	0.9
(μl/g)					
He	0.234	0.602	0.790	0.984	1.143
Ne	NA	NA	NA	0.048	0.151
泡数 (個/100g)	3.8	1.9	<1.0	<1.0	<1.0

## 【0068】

各試料は、実施例 1 と同様にして作製し、評価した。

## 【0069】

その結果、ヘリウム、ネオンを含有した実施例の各試料は、泡数 4.6 個 / 100 g 以下であり、十分な清澄効果を確認できた。

## 【0070】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の無アルカリガラスは、表示欠陥となる泡が存在しないため、ディスプレイ用透明ガラス基板、特に液晶ディスプレイ用透明ガラス基板として好適である。

## 【0071】

また液晶ディスプレイ用途以外にも、エレクトロルミネッセンスディスプレイ等のその他の平面ディスプレイのガラス基板、電荷結合素子、等倍近接型固体撮像素子、CMOS イメージセンサ等の各種イメージセンサのカバーガラス、及び

ハードディスクやフィルタのガラス基板等として使用可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $As_2O_3$  使用量の削減又は全廃が可能であり、しかも従来以上に優れた泡品位を有する無アルカリガラスを提供する。

【解決手段】 質量百分率で  $SiO_2$  40～70%、 $Al_2O_3$  6～25%、 $B_2O_3$  5～20%、 $MgO$  0～10%、 $CaO$  0～15%、 $BaO$  0～30%、 $SrO$  0～10%、 $ZnO$  0～10%、ヘリウム及び／またはネオンを  $0.0001 \sim 2 \mu l/g$  (0℃、1 atm) 含有することを特徴とする。なお本発明において、「無アルカリ」とは、アルカリ金属酸化物 ( $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ ) が 0.2 質量%以下であることを意味している。

【選択図】 なし

特願 2003-205812

出願人履歴情報

識別番号

[000232243]

1. 変更年月日

1990年 8月18日

[変更理由]

新規登録

住所

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

氏名

日本電気硝子株式会社